

**Bibliographic Information**

**Sausage casing with improved peelability.** Hammer, Klaus Dieter; Winter, Hermann. (Hoechst A.-G., Fed. Rep. Ger.). Ger. Offen. (1985), 23 pp. CODEN: GWXXBX DE 3447026 A1 19850711 Patent written in German. Application: DE 84-3447026 19841222. Priority: DE 84-3400167. CAN 104:52342 AN 1986:52342 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
<u>No.</u>	<u>Date</u>		
DE 3447026	A1	19850711	DE
1984-3447026		19841222	
DE 3447026	C2	19871223	

**Priority Application**

DE 1984-3400167 19840104

**Abstract**

Coating the inner surface of sausage casing of cellulose (I), regenerated from viscose, with a mix. of wax, starch or ethers, fatty acid Cr complex, and dimethylsiloxane (II) gave product which is easily peeled from sausage. Thus, the inner surface of casing of 90 mm caliper as above was coated with a mixt. of 27% iso-PrOH soln. of stearic acid Cr complex 1.5, 4% NaOH 0.4, glycerol 9, 40% II emulsion 0.72, and H<sub>2</sub>O 48.38 L, and dried at 90-120° to give a specimen with moisture, Cr, and II content .apprx.7%, 220 ppm, and 60 mg/m<sup>2</sup> on the basis of surface wt., resp., which was easily removed.

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3447026 A1

⑯ Int. Cl. 4:

A22C 13/00

C 08 L 1/02

C 08 J 5/18

C 08 J 7/06

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯

04.01.84 DE 34 00 167.0

⑯ Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑯ Aktenzeichen: P 34 47 026.3  
⑯ Anmeldetag: 22. 12. 84  
⑯ Offenlegungstag: 11. 7. 85

⑯ Erfinder:

Hammer, Klaus-Dieter, Dr., 6500 Mainz, DE; Winter, Hermann, 6200 Wiesbaden, DE

Geöffnete Anmeldung

⑯ Wursthülle mit verbesserter Abschälbarkeit

Die schlauchförmige Wursthülle enthält auf ihrer inneren Oberfläche eine Beschichtung zur Verbesserung der Abschälbarkeit, umfassend eine Mischung aus einer Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung, ein nichtreaktives Dialkylpolysiloxan sowie gegebenenfalls Celluloseäther und/oder Stärkeäther und/oder Wachs.

DE 3447026 A1

3447026

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K 095J

- 21 -

20. Dezember 1984

WLJ-Dr.Gt-cc

PATENTANSPRÜCHE

1. Schlauchförmige Wursthülle, insbesondere für Würste vom Blutwursttyp auf Basis von Cellulose mit einer auf ihrer inneren Oberfläche vorhandenen Beschichtung zur Verbesserung der Abschälbarkeit der Hülle vom Füllgut, insbesondere von der Wurstmasse, umfassend eine homogene Mischung aus wenigstens zwei Komponenten, wobei die eine Komponente eine Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung und die andere ein Öl ist, dadurch gekennzeichnet, daß der innere Überzug als Öl ein nichtreaktives Dialkylpolysiloxan, insbesondere ein Dimethylpolysiloxan, umfaßt.
2. Wursthülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf ihrer inneren Oberfläche eine Menge an Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung aufweist, die einem Chromgehalt von 40 bis 300, vorzugsweise 50 bis 250 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wursthülle entspricht, und daß die Menge des Dialkylpolysiloxans einem Flächengewicht von 25 bis 140, vorzugsweise 30 bis 100 mg/m<sup>2</sup> entspricht.
3. Wursthülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre innere Beschichtung einen wasserlöslichen Celluloseäther und/oder Stärkeäther und/oder ein Wachs umfaßt, wobei der Celluloseäther und/oder Stärkeäther vorzugsweise ein Flächengewicht von 2 bis 200, insbesondere 5 bis 100 mg/m<sup>2</sup> und das Wachs vorzugsweise ein Flächengewicht von 5 bis 100, insbesondere 10 bis 50 mg/m<sup>2</sup> aufweist.

3447026

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

84/K 001

- 22 -d.

4. Verfahren zur Herstellung der Wursthülle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem man einen Schlauch aus Cellulose nach dem Viskoseverfahren herstellt und das zur Innenbeschichtung vorgesehene Mittel in wäßriger Lösung vor dem Trocknen des Schlauchs in den noch im Gelzustand vorliegenden Schlauch einfüllt, wobei das Mittel beim abschließendem Trockenprozess mit der Schlauchinnenseite verankert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung 0,3 bis 1,5, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 Gew.-% Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung und 0,3 bis 1,5, vorzugsweise 0,4 bis 1,2 Gew.-% Dialkylpolysiloxan sowie gegebenenfalls 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1,2 % Celluloseäther und/oder Stärkeäther und/oder 0,1 bis 1,2, vorzugsweise 0,2 bis 0,6 % Wachs umfaßt.

15

5. Verwendung der Wursthülle nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Würsten vom Blutwursttyp.

20

25

30

NAOHRGERICHT

3.

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K 095J

20. Dezember 1984

WLJ-Dr.Gt-cc

Wursthülle mit verbesserter Abschälbarkeit

Die Erfindung bezieht sich auf eine Wursthülle von der im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Art, auf ein Verfahren zu ihrer Herstellung von der im Oberbegriff des Anspruchs 3 angegebenen Gattung und auf ihre Verwendung.

Eine Hülle dieser Art ist aus dem Beispiel 1 der US-A-3,451,827 bekannt. Nach dieser Druckschrift wird eine 10 Lösung oder Suspension von 0,2 bis 2 % Stearatochromylchlorid in Mineralöl, Pflanzenöl oder Glycerin/Wasserlösung in das Innere einer schlauchförmigen Wursthülle beim Raffen eingesprüht. In dem gleichen Beispiel wird anstelle von Stearatochromylchlorid ein Siliconöl eingesetzt. Nach den Angaben dieser Druckschrift soll durch 15 die Verwendung jeweils einer der beiden Verbindungen die Schälbarkeit der Hülle verbessert werden.

Eine Verbesserung des Schälverhaltens wird nach der US-A-20 2,901,358 dadurch erreicht, daß die Innenseite der Cellulosehülle während ihrer Herstellung mit einer wäßrigen Lösung von Stearatochromylchlorid behandelt wird. Für den gleichen Zweck wurden auch schon verschiedene reaktive Polysiloxane zur Innenbeschichtung von Wursthüllen 25 vorgeschlagen. So werden in der US-A-3,307,956 als Trennmittel Alkalimethylsilanoate empfohlen, die bei der Wärmebehandlung zu Organosiloxanen polymerisieren. Das wasserlösliche Alkalimethylsilanoat wird in alkalischer wäßriger Lösung auf die Außenseite der Wursthülle aufgebracht und diffundiert durch die Hüllенwand auf die 30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 - 4

Innenseite. Durch Wärmebehandlung entsteht eine wasserunlösliche Organosiloxanschicht. Aus der US-A-3,442,663 ist bekannt, zur Verbesserung der Schälbarkeit auf die Innenseite der Hülle ein in Pflanzenöl gelöstes 5 Methylhydrogensiloxan aufzubringen, das durch Polymerisation mit der Hülle verankert wird. Auch die US-A-3,558,331 verwendet als Gleit- und Trennmittel ein auf die Innenseite der Wursthülle aufgebrachtes hochreaktives Methylhydrogenpolysiloxan, das leicht polymerisiert. Es 10 hat ein Flächengewicht von 155 bis 464 mg/m<sup>2</sup>.

Wie sich allerdings gezeigt hat, treten beim Abschälen der Wursthülle von der Wurstmasse besonders häufig Probleme auf, wenn die Wurstmasse einen hohen Anteil an 15 geronnenem Blut und große Schwartenanteile enthält, wie sie insbesondere bei Würsten vom Blutwursttyp üblich sind. Dieser Wursttyp unterscheidet sich in seiner Wurstrezeptur grundsätzlich von allen anderen Wursttypen, woraus sich auch ganz andere, nämlich besonders hohe Haf- 20 tungskräfte zwischen Hülle und Wurstmasse ergeben. Blutwurst enthält eine Blutwurstgrundmasse, die gewöhnlich aus etwa 60 % Schwarten und etwa 40 % Schweineblut besteht. Während beispielsweise in Fleischwurstsorten der Anteil an Blutwurstgrundmasse relativ niedrig ist und Werte von 25 maximal etwa 20 % erreicht, ist der übliche Anteil der Blutwurstgrundmasse in Blutwurst größer als 30 % und liegt gewöhnlich bei etwa 60 %, wobei der Rest aus Speck besteht. Gerade bei diesen Wurstsorten mit einem hohen Anteil an Blutwurstgrundmasse treten aber Probleme beim 30 Ablösen der Wursthülle von der Wurstmasse auf.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3-5 -

Selbst die eingangs genannten bekannten inneren Überzüge können die hohen Haftungskräfte zwischen Cellulosehülle und Wurstmasse bei diesen Wurstsorten nicht ausreichend verringern. Wird eine nur mit einer Chrom-Fettsäure-

5 Komplexverbindung oder nur mit einem Polysiloxan auf der Innenseite versehene Wursthülle auf Basis von Cellulose mit Blutwurstbrät gefüllt, so bleibt beim Ablösen der Wursthülle von der fertigen Wurst häufig ein Teil der Wurstmasse an der Wursthülle haften. Hierbei ist zu  
10 berücksichtigen, daß das Blutwurstbrät relativ weich ist und der Zusammenhalt der aus Schwartenteilen und geronnenem Blut bestehenden Wurstmasse relativ gering ist im Vergleich zu den Haftungskräften zwischen Wurstmasse und Hüllenmaterial.

15 Wie man außerdem feststellen kann, ist auch mit einem Zusatz von Mineralöl oder Pflanzenöl zu der Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung als Innenbeschichtung nicht der erwünschte Trenneffekt erreichbar, da diese Öle offensichtlich schnell in das Blutwurstbrät einwandern und dann als Trennmittel in der Zwischenlage zwischen Hüllenwand und Wurstbrät fehlen. Das aufgezeigte Problem, das speziell bei den Blutwurstsorten auftritt, konnte somit bisher von keinem der zur Verbesserung des  
20 Abschälverhaltens von Wursthüllen bekannten Mitteln gelöst werden.

25 Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ausgehend von einer Wursthülle der eingangs genannten Art, für mittel- oder  
30 großkalibrige im wesentlichen zylinderförmige Wurst-

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 4-6.

hüllen und Kranzdärme auf Basis von Cellulose eine besonders geeignete Innenbeschichtung zu finden, die die relativ hohe Haftung zwischen diesen Wursthüllen und den für Blutwürste typischen Wurstmassen weitgehend herab-  
5 setzt und eine höhere Trennwirkung zeigt, so daß sich die Wursthülle von der Wurstmasse abziehen läßt, ohne daß Teile der Wurstmasse an der Hülle haften bleiben und aus der Wurstmasse herausgerissen werden. Mittel- bzw. großkalibrige, zylindrische Wursthüllen haben einen  
10 Durchmesser von 35 bis 50 bzw. 50 bis 160 mm, Kranzdärme einen Durchmesser von 35 bis 55 mm.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die im Anspruch 1 angegebene Wursthülle, durch das Verfahren mit den im Anspruch  
15 4 genannten Merkmalen und durch die Verwendung nach Anspruch 5. Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausführungsformen der Hülle an.

Die Wursthülle der Erfindung mit dem speziellen Überzug  
20 auf der Innenseite zeigt verringerte Haftung zwischen der Innenwand der Hülle und dem für mittel- und großkalibrige Hüllen und Kranzdarm typischen Wurstbrät für Blutwurstsorten. Diese Wirkung ist besonders überraschend, weil sie bei Verwendung nur einer der Komponenten nicht  
25 erreicht wird. Während die beiden Komponenten einzeln für sich als Innenschichtmaterial angewendet gegenüber Blutwurstbrät unwirksam sind, erzielt man durch die Kombination einen unerwartet starken synergistischen Effekt. Überraschenderweise wird das Siliconöl, im Gegensatz zu  
30 Mineralöl, Pflanzenöl oder Glycerin, vom Blutwurstbrät

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

praktisch nicht aufgenommen und vermischt sich nicht mit der Blutwurstmasse.

Die Nahrungsmittelhülle besteht aus einem Trägerschlauch auf Basis von Cellulose und der zur Verbesserung der Abschälbarkeit der Hülle vom Füllgut vorgesehenen Beschichtung auf ihrer Innenwand.

5 Das Basismaterial für den Trägerschlauch ist Cellulose (Zellglas, regenerierte Cellulose, Cellulosehydrat) und wird auf übliche Weise als nahtloser Schlauch durch Koagulation und Regenerieren vorzugsweise aus Viskoselösung hergestellt. Es ist auch möglich, Schläuche mit einer Klebenaht zu verwenden, die durch Falten einer Bahn und Verbinden der Ränder hergestellt werden (US-A-4,396,039, US-A-4,410,011). Für die besonders vorteilhafte Verwendung der Hülle zur Herstellung von Würsten vom Blutwursttyp verwendet man einen im wesentlichen zylinderförmigen Trägerschlauch aus Cellulose mit einer 10 Faserverstärkung, die beispielsweise in Form einer Papierbahn in der Wandung des Trägerschlauchs eingebettet ist. Zur Herstellung von gekrümmten oder ringförmigen Blutwürsten verwendet man Trägerschläuche in gekrümmter oder in abgerundeter Ringform, sogenannte 15 Kranzdärme, welche keine Faserverstärkung aufweisen. Die Krümmung wird beispielsweise durch einseitige Verdehnung des Schlauches bei seiner Herstellung erzeugt, es sind aber auch andere Verfahren bekannt (US-A-2,136,566, US-A-2,925,621, US-A-3,679,435, US-A-20 4,410,011).

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Eine weitere Beschichtung auf der Innenseite der Hülle, außer dem Überzug der Erfindung, ist nicht vorgesehen. Sofern ein Überzug auf der Außenseite der Hülle vorhanden sein soll, darf er die Rauchdurchlässigkeit der Hülle 5 nicht wesentlich verringern.

Die Wursthülle kann als flachgelegter Schlauch, aufgewickelt auf eine Rolle, oder in Form von einseitig verschlossenen Hülleabschnitten zum Füllen mit Füllgut 10 eingesetzt werden. Es lassen sich auch geraffte Schlauchhüllen, sog. Raupen, herstellen, wobei man übliche Raffvorrichtungen (US-A-3,988,804) einsetzt. Hierbei hat sich gezeigt, daß mit der Innenbeschichtung nicht nur eine verbesserte Trennwirkung zwischen Füllgut und 15 Hülleinnennwand erzielt wird, sondern daß sich noch zusätzliche Vorteile beim Aufwickeln, Lagern, Raffen und Verarbeiten ergeben. So haften aufeinanderliegende Flächen des auf einer Rolle aufgewickelten Schlauchs nicht aneinander und verkleben auch nicht. Aus dem 20 Schlauch hergestellte Hülleabschnitte verkleben bei der Lagerung nicht und lassen sich vor dem Befüllen problemlos öffnen. Ferner sind die Schläuche besonders glittfähig und weich und lassen sich deshalb problemlos raffen.

25 Der Überzug umfaßt als erste Komponente eine Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung, wie sie beispielsweise in der US-A-2,901,358 beschrieben wird. Sie ist unter der Bezeichnung ® Quilon (Herst. Du Pont) im Handel. Eine 30 solche Verbindung ist insbesondere eine Komplexverbin-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 - 9 .

dung der Stearinsäure mit basischem Chromchlorid (® Quilon C). Neben Stearinsäure ist insbesondere auch Myristinsäure zu nennen. Im allgemeinen sind langkettige Fettsäuren mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen besonders geeignet, wobei auch Fettsäuregemische angewendet werden können.

In bevorzugter Ausführungsform zeigt die Innenschicht die in Anspruch 2 angegebenen Mengen an Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung. Für nur außenviskosierte faserverstärkte Cellulosehüllen, deren Innenwand relativ rauh ist, entspricht der bevorzugte Mindestgehalt an Komplexverbindung einem Chromgehalt von 90 ppm, während für Hüllentypen mit glatter innerer Oberfläche, wie z.B. bei doppelviskosierten faserverstärkten Cellulosehüllen und nichtfaserverstärkten Cellulosehüllen wie Kranzdarm, der Chromgehalt vorzugsweise einen Wert von 150 ppm nicht zu übersteigen braucht.

Das als zweite Komponente eingesetzte Dialkylpolysiloxan ist im Gegensatz zu anderen Vorschlägen (US-A-3,307,956, US-A-3,558,331) nicht mehr reaktiv, polymerisiert nicht mehr, härtet nicht mehr aus und reagiert auch nicht auf irgendeine andere Weise. Es ist vor allem ein Dimethylpolysiloxan, wobei mittelviskose Typen bevorzugt sind. Unter mittelviskosen Typen sind Polysiloxane zu verstehen, die in 40 gew.-%iger wässriger Emulsion die gleiche Viskosität zeigen wie die beispielsweise unter der Bezeichnung Siliconöl-Emulsion E 2, E 10 und E 115 (Herst. Wacker-Chemie) im Handel befindlichen Produkte.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8/ - 10.

In bevorzugter Ausführungsform zeigt die Innenschicht die im Anspruch 2 angegebenen Mengen an Dialkylpolysiloxan. Ebenso wie bei der Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung ist der Mindestgehalt des Polysiloxans bei Schläuchen mit rauher innerer Oberfläche vorzugsweise relativ hoch und beträgt 40 mg/m<sup>2</sup>, während bei Schläuchen mit glatter innerer Oberfläche eine Höchstmenge von vorzugsweise 80 mg/m<sup>2</sup> befriedigende Ergebnisse liefert.

5

10 Als weitere mögliche Zusätze, mit denen sich noch eine Steigerung des Trenneffektes erzielen lässt, kann die Innenbeschichtung gegebenenfalls wasserlöslichen Cellulose- und/oder Stärkeäther enthalten. Typische geeignete Cellulose- bzw. Stärkeäther sind: Carboxymethylcellulose und Carboxymethylstärke sowie deren Natriumsalze, Alkyläther wie Methyl- oder Äthylcellulose, Methyl- oder Äthylstärke, Hydroxyalkyläther, wie Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylcellulose, Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylstärke, Alkylhydroxyalkyläther wie Methyl- bzw. Äthylhydroxyäthylcellulose oder Methyl- bzw. Äthylhydroxypropylcellulose, und die entsprechenden Stärkeäther, Alkylcarboxymethyläther, Hydroxyalkylcarboxymethyläther und Alkylhydroxyalkylcarboxymethyläther. Unter "wasserlöslich" ist auch "alkalilöslich" zu verstehen.

15

20

25

30

Besonders bevorzugt sind niedermolekulare Typen von Cellulose- bzw. Stärkeäthern, die beispielsweise unter der Bezeichnung ® Tylose C 10, C 20, C 30, H 10, H 20, H 30, MH 10, MH 20 und MH 30 im Handel sind und auch in relativ hohen Konzentrationen noch niederviskose wässrige

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 - 11.

Lösungen liefern. Hierbei bedeutet der Buchstabe C Carboxymethylcellulose, der Buchstabe H Hydroxyäthylcellulose und die Buchstaben MH Methylhydroxyäthylcellulose. Die Ziffern 10, 20 und 30 geben die mittlere Viskosität der 5 Celluloseäther in der Dimension mPa.s an, gemessen nach Höppler in einer 2 gew.-%igen wässrigen Lösung bei 20°C. Die aufgetragene Menge an Celluloseäther bzw. Stärkeäther liegt gewöhnlich bei 2 bis 200, vorzugsweise 5 bis 100 mg/m<sup>2</sup> Schlauchfläche.

10 Als weitere mögliche zusätzliche Komponente im Überzug auf der Innenseite der Wursthülle wird gegebenenfalls ein Wachs verwendet. Es ist beispielsweise ein pflanzliches Wachs wie Candelilla-, Carnauba- oder Montanwachs, 15 ein tierisches Wachs wie Bienenwachs, ein Mineralwachs wie Polyolefinwachs, welches aus n- und iso-Paraffinen besteht, oder ein synthetisches Wachs, z.B. auf Basis von Oxazolin.

20 Besonders geeignet sind Wachse mit funktionellen Gruppen, deren Hauptbestandteil aus einem Gemisch von Estern linearer aliphatischer Alkohole mit linearen höheren Fettsäuren besteht, wobei die Kettenlängen der Fettsäuren vorzugsweise zwischen 18 und 34 C-Atomen liegen. Die Al- 25 koholkomponente ist überwiegend ein einwertiger Alkohol; mehrwertige Alkohole mit freien OH-Gruppen sind nur in geringem Maße vorhanden. Zu den linearen höheren Fettsäuren zählen auch langkettige Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren. Ein solches Wachs ist insbesondere Candelilla-, Carnauba-, Bienen- und Montanwachs.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 - 12.

Ein besonders geeignetes Wachs mit funktionellen Gruppen ist chemisch verändertes Montanwachs, das beispielsweise als sog. "Säurewachs" oder "Esterwachs" im Handel ist. Chemisch verändertes Montanwachs wird erhalten durch Oxidation von rohem und entharztem Montanwachs, z.B. mit Chromschwefelsäure. Bei diesem Bleichvorgang werden die schwarzbraunen Harz- und Asphaltstoffe im Wachs abgebaut und entfernt. Die Harz-Wachsalkohol-Ester werden gespalten, die freiwerdenden Wachsalkohole zu Wachssäuren sowie vorhandene Hydroxysäuren und Diole zu Dicarbonsäuren oxidiert. In geringem Maße werden auch die Wachsester hydrolytisch gespalten und in Wachssäuren umgewandelt. Alle diese Säuregruppen dieses sog. "Säurewachses" werden dann zur Herstellung von "Esterwachs" mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verestert, beispielsweise mit Äthylenglykol und 1,3-Butylenglykol (1:1) (KPS-Typ, Herst. Hoechst). Nach der Erfindung kann das chemisch veränderte Montanwachs als "Säurewachs" oder als "Esterwachs" verwendet werden. Das ursprüngliche Wachsgerüst aus langkettigen, aliphatischen Verbindungen bleibt im chemisch veränderten Montanwachs weitgehend erhalten.

Wachse mit funktionellen Gruppen, insbesondere chemisch verändertes Montanwachs, zeigen eine weitere Verbesserung der Schälbarkeit der Wursthülle aus Cellulose.

Der Anteil der Wachskomponente im Überzug der Hüllinnenseite liegt gewöhnlich bei 5 bis 100, insbesondere 30 10 bis 50 mg/m<sup>2</sup>.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 - 13.

Wenn auch der weitere Zusatz von Celluloseäther, Stärkeäther und/oder Wachs eine Steigerung der Abschälbarkeit der Wursthülle ermöglicht, wird man diese Zusätze aus Kostengründen nur dann hinzufügen, wenn die Wursthülle 5 für Blutwürste mit extrem hohem Anteil an Blutwurstgrundmasse vorgesehen ist.

Das Verfahren der Erfindung geht aus von einem üblichen Verfahren zur Herstellung von Wursthüllen auf Basis von 10 Cellulose, die sich vom Füllgut, insbesondere von der Wurstmasse, leicht abschälen lassen.

Der Auftrag der Innenbeschichtung auf die Innenseite der Schlauchhülle erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise 15 durch Einfüllen einer Beschichtungsflüssigkeit in die Schlauchhülle (GB-A-1 201 830, US-A-2,901,358, US-A-4,357,371, US-A-4,397,891) oder durch Aufsprühen der Beschichtungsflüssigkeit in die Schlauchhülle während des Rafffprozesses, z.B. durch den hohlen Raffdorn (US-A-20 3,451,827). Die Auftragstemperatur ist gewöhnlich gleich der Umgebungstemperatur, d.h. sie liegt bei etwa 15 bis 30°C.

Es ist allerdings besonders vorteilhaft, die Beschichtungsflüssigkeit in die Schlauchhülle bereits bei der 25 Herstellung der Schlauchhülle, z.B. nach der Fällung des Cellulosehydrat-Gels aus Viskose und vor der Trocknung, einzufüllen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 - 74

Die zum Auftrag auf die Innenseite der Nahrungsmittelhülle vorgesehene wässrige Überzugsmischung enthält die beiden Komponenten in den im Anspruch 4 angegebenen Konzentrationen. Außerdem kann die Beschichtungsflüssigkeit übliche Mengen an Weichmacher wie Glycerin oder Propylenglykol und gegebenenfalls Celluloseäther, Stärkeäther und/oder Wachs enthalten. Der Cellulose- bzw. Stärkeäther liegt gewöhnlich in einer Konzentration von 0,1 bis 20, insbesondere 1 bis 12 g und das Wachs von 1 bis 10 12, insbesondere 2 bis 6 g je Liter Beschichtungsflüssigkeit vor.

Die Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit, d.h. die Konzentration der Komponenten, ist dem jeweiligen Hüllentyp anzupassen. So ist für die Innenbeschichtung von Schlauchhüllen mit relativ rauer innerer Oberfläche eine wässrige Lösung vorgesehen, die je Liter Lösung etwa 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 8 g der Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung und etwa 4 bis 15, insbesondere 5 bis 20 12 g nicht reaktives Siliconöl auf Basis von Dimethylpolysiloxan (z.B. Typ E 2) enthält. Für Schlauchhüllen mit relativ glatter innerer Oberfläche liegen die Werte etwas niedriger, nämlich 3 bis 12, vorzugsweise 4 bis 7 g, für die Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung und 3 bis 12, insbesondere 4 bis 10 g für das Polysiloxan.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

3447026

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 - 15.

Beispiel 1

60 Liter der Beschichtungsflüssigkeit werden hergestellt aus

5

1,5 1 Isopropanol-Lösung einer Stearatochrom-Komplexverbindung (®Quilon C-Lösung, 27 gew.-%ig, Herst. Du Pont),

10

0,4 1 wäßriger Natronlauge (4 gew.-%ig),

9 1 Glycerin,

0,72 1 wäßrige Dimethylpolysiloxan-Emulsion (Typ E 2, 15 40 gew.-%ig, Herst. Wacker-Chemie),

48,38 1 Wasser.

20

Die Komponenten werden durch Rühren zu einer homogenen Lösung vermischt.

25

Das verwendete Wurstbrät wird hergestellt aus 40 kg Speck, 35 kg Schwarten und 25 kg Schweineblut, 2,8 kg Gewürz und 4 kg Zwiebeln. Zur Herstellung des Schwartenbreis werden die Schwarten zusammen mit den Zwiebeln grob zerkleinert und dann mit dem Blut zu einem fein zerkleinerten Brei gehackt, mit dem die Gewürze vermischt werden. Diesem Brei wird der Speck beigemengt, der vorher in etwa 0,5 cm große Würfel geschnitten und gebrüht wurde.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG~~- 14 - 16.~~

Zur Herstellung einer schlauchförmigen, zylindrischen Wursthülle mit einem Kaliber von 90 mm aus faserverstärkter Cellulose wird Viskose auf übliche Weise durch eine Ringdüse auf die Außenseite eines zu einem Schlauch gebogenen Faserpapiers extrudiert. Die Viskose ist bekanntlich eine alkalische Lösung von Natrium-Cellulose-xanthogenat und wird üblicherweise hergestellt durch Umsetzung der aus Cellulose mit Natriumhydroxidlösung erhaltenen Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff im alkalischen Medium. Die auf den Faserschlauch aufgebrachte Viskose wird anschließend mit einer sauren Spinnflüssigkeit koaguliert und zu Cellulosehydrat-Gel regeneriert.

15 Vor der abschließenden Trocknung werden in den Schlauch aus Cellulosehydrat-Gel 6 Liter der wässrigen Beschichtungslösung eingefüllt. Oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ist der Schlauch mit Stützluft aufgeblasen und wird senkrecht nach oben in einen Trockner geführt, wo er bei Temperaturen von 90 bis 120°C bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 7 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Hülle) getrocknet wird.

25 Die Innenbeschichtung des erhaltenen Schlauchs umfaßt die Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung mit einem Flächen-gehalt entsprechend einem Chromgehalt von 220 ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der Wursthülle, sowie das Polysiloxan mit einem Flächengewicht von 60 mg/m<sup>2</sup>. Da der Chromgehalt der Komplexverbindung 21,1% ist, ergibt sich 30 für die Komplexverbindung ein Wert von 1043 ppm.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15-17-

Der Schlauch wird mit Wasser auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 16 bis 18% angefeuchtet und zu einem Hohlstab gerafft.

5 Unter Entraffnen der gerafften Hülle wird in diesen Hohlstab das oben beschriebene Wurstbrät eingefüllt und die erhaltenen Würste 45 min bei 80°C gegart. Nach dem Abkühlen der Würste unter fließendem Wasser und einer Lagerzeit von etwa 24 h bei etwa 7°C werden die Würste bei etwa 15°C kalt nachgeräuchert und danach bei etwa 10 5°C gelagert.

15 Die Hülle läßt sich von der geräucherten Blutwurst mühe-los abziehen, ohne daß Teile der Wurstmasse an dem Hüllenmaterial haften bleiben.

Beispiel 2

20 60 Liter der Beschichtungsflüssigkeit werden hergestellt aus

1 1 Isopropanol-Lösung der Komplexverbindung des Beispiele 1,

25 0,3 1 wäßriger Natronlauge (4 gew.-%ig),

9 1 Glycerin,

30 0,6 1 wäßrige Dimethylpolysiloxan-Emulsion des Beispiele 1,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 - 18.

49,1 l Wasser.

Die Komponenten werden durch Rühren zu einer homogenen Lösung vermischt.

5

Das verwendete Wurstbrät wird analog Beispiel 1 hergestellt. Es werden allerdings statt 40 kg Speck 140 kg Speck mit Schwarten verarbeitet.

10

Die Herstellung der Wursthülle erfolgt im Prinzip wie in Beispiel 1 angegeben, jedoch mit den folgenden Abweichungen.

15

Der Faserpapierschlauch hat ein Kaliber von 60 mm, die Viskose wird zu 20 Gew.-% auf die Außen- und zu 80 Gew.-% auf die Innenseite des Faserpapierschlauchs aufgebracht.

20

Die Innenbeschichtung enthält die Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung mit einem Flächengewicht entsprechend einem Chromgehalt von 120 ppm (entsprechend 569 ppm für die Komplexverbindung), bezogen auf das Gesamtgewicht der Wursthülle, das Polysiloxan hat ein Flächengewicht von 40 mg/m<sup>2</sup>.

25

Die Blutwurst wird wie im Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Hülle lässt sich von der Wurstmasse ohne Schwierigkeiten ablösen.

3447026

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17-19.

Beispiel 3

60 Liter der Beschichtungsflüssigkeit werden hergestellt aus

5

0,9 l Isopropanol-Lösung der Komplexverbindung des Beispiels 1,

10 0,3 l wäßriger Natronlauge (4 gew.-%ig)

10

9 1 Glycerin,

15 0,5 l wäßriger Dimethylpolysiloxan-Emulsion des Beispiels 1,

15

43,3 l Wasser.

20 Die Komponenten werden durch Rühren zu einer homogenen Lösung vermischt. Das verwendete Wurstbrät wird hergestellt aus 75 kg Wurstbrät des Beispiels 1, welches als Blutwurstgrundmasse dient. Dieser Blutwurstgrundmasse werden 25 kg gekochte und dann zu 0,5 cm großen Würfeln geschnittene Schweineköpfe beigemengt.

25 Als Wursthülle wird ein Kranzdarm mit einem Kaliber von 43 mm verwendet. Zu seiner Herstellung wird, wie in US-A-2,925,621 beschrieben, zunächst die Viskose ringförmig in ein Koagulationsbad extrudiert. Der koagulierte schlauchförmige Körper wird, mit Stützgas gefüllt, spiralförmig 30 aufgewickelt und in dieser Lage zu Cellulosehydrat-Gel

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 - 20.

regeneriert, wodurch er eine permanente Spiralförm  
erhält. In diesen Schlauch aus Cellulosehydrat-Gel wird  
die Beschichtungslösung eingefüllt. Nach Durchlaufen  
einer Wegstrecke, in der eine gleichmäßige Benetzung der  
inneren Oberfläche des Schlauches mit der Beschichtungs-  
lösung erfolgt, wird der Schlauch durch zwei Quetsch-  
walzen hindurchgeführt und danach im aufgeblasenen Zu-  
stand getrocknet (Trockentemperatur zwischen 90 und  
120°C). Nach dem Verlassen des Trockners wird der  
Schlauch auf einen Wassergehalt von etwa 9% angefeuchtet  
und aufgewickelt.

Die Wursthülle enthält die Komplexverbindung in einer  
Menge von 379 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der  
Wursthülle, entsprechend 80 ppm Chrom.

Die Wursthülle wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit  
dem Wurstbrät gefüllt und zu kranzförmigen Blutwürsten  
verarbeitet. Die Wursthülle lässt sich vom geräucherten  
Blutwurstbrät völlig problemlos abziehen.

Beispiel 4

60 Liter der Beschichtungsflüssigkeit werden hergestellt  
aus

300 g Hydroxyäthylcellulose (® Tylose H 10, Herst.  
Hoechst), gelöst in 48,08 l Wasser,

30 1,5 l Isopropanol-Lösung einer Stearatochrom-Komplex-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 - 21.

verbindung (® Quilon C-Lösung, 27 gew.-%ig,  
Herst. Du Pont),

0,4 1 wässriger Natronlauge (4 gew.-%ig),

5

9 1 Glycerin,

0,72 1 wässrige Dimethylpolysiloxan-Emulsion (Typ E 2,  
40 gew.-%ig, Herst. Wacker-Chemie).

10

Die Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.  
Die Hülle lässt sich von der geräucherten Blutwurst völ-  
lig problemlos abziehen. Sie enthält 70 mg/m<sup>2</sup> Cellulose-  
äther, bestimmt durch Abschaben der inneren Oberfläche  
15 der Wursthülle mit einer Rasierklinge und Analyse der  
Äthoxylgruppen mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel.

Zur Bestimmung des Chromgehaltes in der Wursthülle wird  
über den gesamten Umfang der Wursthülle ein ca. 0,2-0,5g

20

schwerer Streifen abgeschnitten und genau eingewogen. In  
einem Tiegel wird nach Veraschen der Wursthülle bis zur  
Gewichtskonstanz verglüht. Nach Abkühlung wird der gelbe  
Chromrückstand mit ca. 10 ml Salzsäure (10 gew.-%ig) aus  
dem Tiegel herausgelöst und in einen 100 ml-Meßkolben  
25 übergespült. Durch Zugabe von Diphenylcarbazidlösung  
(1%ig in Azeton) wird ein intensiv rotvioletter Farbstoff  
gebildet. Die Extinktion der Lösung kann nun im Kolori-  
meter mit dem Grünfilter gemessen werden.

30

Der Chromgehalt in der Wursthülle ergibt sich aus der

3447026

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

~~- 20 - 22.~~

Kolorimetereichkurve, die für verschiedene Chromkonzentrationen aufgenommen wurde.

Das Flächengewicht des Siliconöls wird durch Extraktion  
5 der Innenbeschichtung mit Methylenchlorid, Entfernen des  
Lösungsmittels und gravimetrischer Bestimmung des  
Rückstandes ermittelt.

10 Mit der Kombination zweier an sich bekannter Mittel zur  
Innenbeschichtung von Wursthüllen ist es erstmals gelungen  
Wursthüllen herzustellen, die sich von Blutwurstmassen,  
selbst noch bei hohem Schwartengehalt,  
einwandfrei abziehen lassen.

15

20

25

30